

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РЕАКЦИЙ ГИДРОКРЕКИНГА Н-ПАРАФИНОВ В  
ПРОЦЕССЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕПАРАФИНИЗАЦИИ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

Е.Н. Маужигунова, Н.С. Белинская

Научный руководитель - доцент Н.С. Белинская

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Ежегодно в общем объеме добываемой нефти происходит увеличение доли тяжелых и высокосернистых нефтей. В связи с особенностями географического положения и климатических условий для России особое внимание уделяется производству зимних и арктических марок дизельного топлива с требуемыми низкотемпературными свойствами и экологическими характеристиками [3].

Значительное влияние на низкотемпературные свойства дизельного топлива оказывают длинноцепочные парафины нормального строения ( $C_{12}$ - $C_{27}$ ) в их составе.

Основными характеристиками низкотемпературных свойств парафинов служат: предельная температура фильтруемости, температура застывания и температура помутнения. Температура застывания длинноцепочных н-парафинов варьируется от  $-10^\circ\text{C}$  для н-додекана ( $n\text{-}C_{12}H_{26}$ ) до  $+60^\circ\text{C}$  для н-гептакозана ( $n\text{-}C_{27}H_{56}$ ).

В нефтепереработке решение задач по увеличению выхода, состава и качества получаемых продуктов в зависимости от технологических условий ведения процесса и состава сырья осуществляется с применением математических моделей, которые разработаны на основе физико-химических свойств изучаемых процессов [2].

В настоящее время для исследования процессов гидропереработки нефтяного сырья разработаны модели, которые основаны на группировке реагирующих компонентов по фракциям [5], а также более подробные модели, которые базируются на агрегировании реагирующих веществ по группам: нафтены, парафины и ароматические углеводороды [4]. Однако данные модели не принимают во внимание реакционную способность н-парафинов и распределение их содержания в целевой реакции гидрокрекинга.

Для прогнозирования низкотемпературных свойств получаемых дизельных топлив необходимо определять в их составе количество длинноцепочных н-парафинов. Также установлено, что н-парафины в реакциях гидрокрекинга обладают различной реакционной способностью [1]. Вместе с тем, при протекании реакции гидрокрекинга н-парафинов отмечается разная вероятность разрыва связи в различном положении в молекуле, что также сказывается на выходе и соотношении получаемых продуктов (газа, бензиновой и дизельной фракции, непрореагировавшего остатка).

В данной работе проведено определение функциональной зависимости изменения энергии Гиббса в ходе протекания реакций гидрокрекинга н-парафинов при разрыве связи в различном положении в молекуле. Полученные результаты представлены на рисунках 1,2.

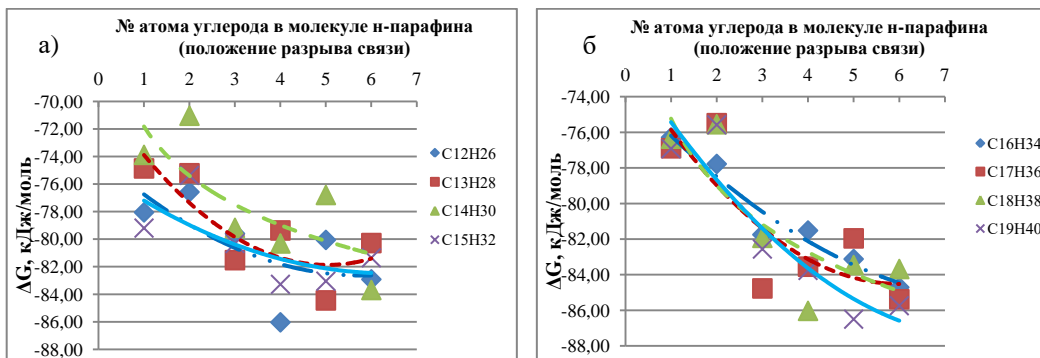


Рис. 1 Функция изменения энергии Гиббса в ходе реакции гидрокрекинга н-парафинов а)  $C_{12} - C_{15}$ , б)  $C_{16} - C_{19}$  при разрыве связи в различном положении

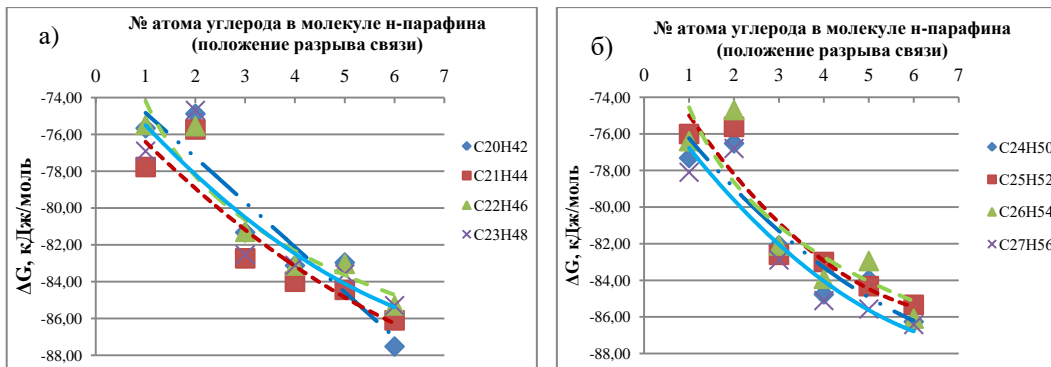


Рис. 2 Функция изменения энергии Гиббса в ходе реакции гидрокрекинга н-парафинов а)  $C_{20} - C_{23}$ , б)  $C_{24} - C_{27}$  при разрыве связи в различном положении

На основании представленных результатов можно заключить, что с увеличением количества атомов в молекуле парафина наблюдается увеличение реакционной способности парафинов. В количественном выражении реакционная способность н-парафинов в реакции гидрокрекинга заложена в модель в виде матрицы вероятности разрыва связи в различном положении в молекуле. В таблице 1 приведен фрагмент матрицы вероятности разрыва связи при различном положении связи в молекуле н-парафина в реакции гидрокрекинга.

Таблица 1

*Матрица вероятности разрыва связи в различном положении в молекуле н-парафина в реакции гидрокрекинга*

№ атома углерода (положение разрыва связи)	$C_{12}H_{26}$	$C_{13}H_{28}$	$C_{14}H_{30}$	$C_{15}H_{32}$	$C_iH_{i+2}$ $i = 16 \div 26$	$C_{27}H_{56}$
1	0,087	0,085	0,083	0,086	...	0,082
2	0,089	0,088	0,088	0,088		0,084
3	0,091	0,090	0,091	0,089		0,087
4	0,093	0,092	0,092	0,091		0,089
5	0,093	0,093	0,094	0,092		0,090
6	0,094	0,094	0,094	0,093		0,092
7	-	-	0,094	0,093		0,093
8	-	-	-	-		0,094
...	...	...	...	...		...
14	-	-	-	-		0,097

В результате проведенного исследования изучена реакционная способность н-парафинов, которая прямо пропорциональна числу атомов углерода в молекуле н-парафина. Проведена оценка вероятности разрыва связей в различном положении в молекуле при гидрокрекинге н-парафинов. На основании полученных результатов составлена матрица вероятности разрыва связей в реакциях гидрокрекинга н-парафинов, на основании которой в дальнейшем будет усовершенствована математическая модель процесса каталитической депарафинизации дизельных топлив.

Такого рода подход к моделированию даст возможность более детально изучить процесс каталитической депарафинизации, прогнозировать низкотемпературные свойства и выход получаемых дизельных в зависимости от технологических условий ведения процесса и состава сырья, а также оценивать степень дезактивации катализаторов в зависимости от объема переработанного сырья.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-73-00023).*

## Литература

- Белинская Н.С. Новый подход к моделированию деструктивных процессов переработки атмосферного и вакуумного газойля тяжелой нефти в низкосазывающие моторные топлива зимних и арктических марок // Проблемы геологии и освоения недр: труды XXIII Международного симпозиума имени академика М. А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 120-летию со дня рождения академика К. И. Сатпаева, 120-летию со дня рождения профессора К. В. Радугина, Томск, 8-12 апреля 2019 г.: в 2 т. — Томск: Изд-во ТПУ, 2019. — Т. 2. — С. 311-313.
- Белинская Н.С., Иванчина Э.Д., Долганов И.М., Белозерцева Н.Е. Компьютерная моделирующая система процесса каталитической депарафинизации дизельных топлив // Ползуновский вестник. — 2019. — № 3. — С. 99-106.
- Болдушевский Р.Э., Капустин В.М., Чернышева Е.А., Гуляева Л.А., Груданова А.И., Столоногова Т. Исследование эффективности процесса каталитической депарафинизации с использованием цеолитсодержащего катализатора с добавкой железа // Катализ в нефтеперерабатывающей промышленности. — 2015. — Т. 15. - № 4. — С. 79 – 85.
- Becker P.J., Serrand N., Celse B., Guillaume D., Dulpt H. Comparing hydrocracking models: Continuous lumping vs. single events // Fuel. — 2016. — Vol 165. — P. 306-315.
- Cristian J., Calderón, Jorge Ancheyta. Modeling of CSTR and SPR small-scale isothermal reactors for heavy oil hydrocracking and hydrotreating // Fuel. — 2018. — Vol 216. — P. 852-860.